

# BACCALAURÉAT GÉNÉRAL



SESSION 2011

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2 h 00. – COEFFICIENT : 6 (8 spécialiste)

L'usage des calculatrices est **AUTORISÉ**

Un papier millimétré est nécessaire

Ce sujet comporte un exercice de CHIMIE présenté sur 5 pages numérotées de 1 à 5, y compris celle-ci.

I. Évolution temporelle d'un système chimique

## I. Évolution temporelle d'un système chimique

On étudie l'action d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ( $2 \text{K}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ ) sur une solution aqueuse d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ).

### Données

- $\text{I}_2_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$  diode / ion iodure
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} / \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  ion peroxydisulfate / ion sulfate
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  ion tétrathionate / ion thiosulfate
- Tous ces ions sont incolores. Seul le diode est jaune-marron.

### Protocole

- Dans un Erlenmeyer on introduit  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de potassium, de concentration molaire  $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- À la date  $t = 0$ , en déclenchant le chronomètre, on ajoute  $V_2 = 50,0 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_2 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On agite le mélange, la transformation chimique qui se produit est notée « 1 ». Du diode apparaît.
- On divise ce mélange réactionnel en **dix échantillons** d'un volume de **10,0 mL** chacun.

- À la date  $t = 2 \text{ min}$ , on refroidit le premier échantillon de **10,0 mL** dans la glace fondante (cette opération porte le nom de « trempe » et stoppe l'évolution de la réaction en cours).
- On « titre » cet échantillon par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C' = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La transformation chimique qui a lieu lors de ce dosage est notée « 2 ».
- Le volume équivalent de ce dosage, est repéré avec précision grâce à l'ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon. On le note  $V'_E = 2,00 \text{ mL}$ .

- On renouvelle les opérations de « trempe » et « titrage » (*opérations d. à f.*) à différentes dates «  $t$  », sur 7 autres échantillons. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	2	5	10	20	30	40	50	60
$V'_E$ (mL)	2,00	6,00	9,60	14,0	17,2	20,0	22,0	23,6

- Ainsi à chaque titrage on déduit la quantité formée de  $\text{I}_2_{(\text{aq})}$  au cours de la transformation 1. Cela permet de suivre l'évolution de cette transformation au cours du temps.

## 1. Étude de la transformation 1

1.1. Écrire les demi-équations électroniques de chacun des couples intervenants au cours des réactions 1 et 2.

1.2. Quels sont les ions responsables de la transformation 1 ?

1.3. Écrire l'équation bilan de cette transformation 1.

1.4. Quels ions présents n'interviennent pas au cours de la transformation 1. Comment les nomme-t-on ?

1.5. Durant cette transformation 1, les électrons sont échangés entre un oxydant et un réducteur.

Identifier chacune de ces deux espèces.

1.6. Comment peut-on nommer cette transformation chimique ? (*ne recopier que la ou les bonnes propositions*)

**Proposition A** : Réduction du peroxydisulfate de potassium par le iodure de potassium.

**Proposition B** : Réduction du iodure de potassium par le peroxydisulfate de potassium.

**Proposition C** : Oxydation du iodure de potassium par le peroxydisulfate de potassium.

1.7. Quelle verrerie utiliser pour prélever 10,0 mL de chaque échantillon ?

1.8. Calculer les quantités initiales «  $n^\circ(\text{ion})$  » des réactifs à l'instant initial  $t = 0$  du mélange.

1.9. Dresser le tableau d'avancement de cette transformation 1 en fonction de  $x$  dans les trois états initial, intermédiaire et final.

1.10. Faire le bilan **qualitatif** des espèces présentes en solution à un instant  $t$  d'avancement  $x(t) = x$ .

1.11. Pourquoi peut-on affirmer que la quantité totale de diiode notée  $n_{\text{tot}}(\text{I}_2(\text{aq}))$  évolue au cours du temps ?

1.12. Pourquoi réaliser une « trempe » avant chaque dosage de  $\text{I}_2(\text{aq})$  ?

1.13. On suppose cette transformation 1 « totale ». Calculer alors l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  ?

1.14. Quel est le réactif limitant ?

1.15. Décrire **qualitativement et quantitativement** l'état final de cette transformation chimique.

## 2. Titration du diiode formé

Lors du dosage des différents échantillons par la transformation 2, on suppose que seul le diiode réagit sur les ions thiosulfates.

2.1. Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.

2.2. Écrire l'équation bilan de cette transformation 2.

2.3. On note  $n'_E(S_2O_3^{2-}(aq))$  la quantité versée à l'équivalence de thiosulfate, et  $n(I_{2(aq)})$  celle de diiode contenu dans l'échantillon. Dresser littéralement le tableau d'avancement de cette transformation 2 (sans aucun calcul, par des formules littérales).

2.4. Définir l'équivalence du dosage.

2.5. Montrer qu'à l'équivalence on a :  $n(I_{2(aq)}) = \frac{n'_E(S_2O_3^{2-}(aq))}{2}$

2.6. En déduire l'expression de  $n_{tot}(I_{2(aq)})$  de la quantité de diiode dans l'ensemble des échantillons en fonction de  $C'$  et  $V'_E$ .

2.7. L'empois d'amidon accentue l'équivalence. Quelles sont les espèces présentes à l'équivalence et quelle est la couleur du milieu réactionnel ?

2.8. Recopier en le complétant le tableau suivant sur la copie :

t (min)	2	5	10	20	30	40	50	60
$n_{tot}(I_{2(aq)})$ (mmol)								

## 3. Cinétique de la transformation 1 de formation du diiode

3.1.  $x(t)$  désignant l'avancement au cours de cette transformation 1 (questions 1.8. et 1.9.), donner la relation entre  $n_{tot}(I_{2(aq)})$  et  $x(t)$ .

3.2. Tracer sur papier millimétré le graphe de  $x(t)$  en fonction de  $t$ .

3.3. Tracer les tangentes à  $x(t)$  aux instants de dates  $t = 0$  s et  $t = 40$  min.

3.4. On appelle « **vitesse volumique de la réaction** » la grandeur  $\mathcal{V} = \frac{1}{V_{tot}} \times \frac{d x(t)}{dt}$ .

- $V_{tot}$  supposé constant, désigne le volume total du mélange réactionnel ;
- $\frac{d x(t)}{dt}$  est la dérivée par rapport au temps de l'avancement  $x(t)$ .

Cette vitesse  $\mathcal{V}$  est donc, à la constante «  $\frac{1}{V_{tot}}$  » près, la pente «  $\frac{d x(t)}{dt}$  » de la tangente à  $x(t)$ .

Décrire alors brièvement d'après le graphe de  $x(t)$ , comment varie cette vitesse volumique au cours de la transformation.

- 3.5.** Interpréter simplement cette évolution de  $\mathcal{V}$  au niveau microscopique en termes de :
- « densité des ions présents » ;
  - « chocs efficaces » dont on tentera la définition.
- 3.6.** Malheureusement, faute de temps nécessaire, les deux derniers échantillons n'ont pu être dosés.  
Qu'est-ce qui permet d'affirmer que la transformation n'est pas finie au bout des 60 minutes ?
- 3.7.** Si elle avait atteint son maximum, quel aurait été l'avancement moitié  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$  ?
- 3.8.** D'après le graphe de  $x(t)$ , déterminer le temps «  $t_{1/2}$  de demi-réaction » pour lequel  $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$ . Faire apparaître la détermination graphique sur cette courbe.
- 3.9.** «  $t_{1/2}$  » est une caractéristique de la transformation chimique 1 entre iodure et peroxodisulfate. Quel sens donner à cette nouvelle grandeur ?